Die katalytische Hydrierung des Oxymethylen-cyclo-hexanons

Stereoisomere Camphoryliden-essigsäuren

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Otto Klemm
aus Rheinfelden

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1939

Die katalytische Hydrierung des Oxymethylen-cyclo-hexanons Stereoisomere Camphoryliden-essigsäuren

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Otto Klemm

aus Rheinfelden

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.

1939

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *Fr. Fichter.*

Basel, den 28. Juni 1938.

Prof. Dr. *M. Reinhard*
Dekan.

Herrn *Otto Klemm* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 28. Juni 1938 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Die katalytische Hydrierung von Oxymethylen-cyclo-hexanon.

Die Kondensation von Campherchinon mit Bromessigester, Bildung einer neuen Camphoryliden-essigsäure.

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXI, Fasciculus Sextus, 1938.

MEINEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

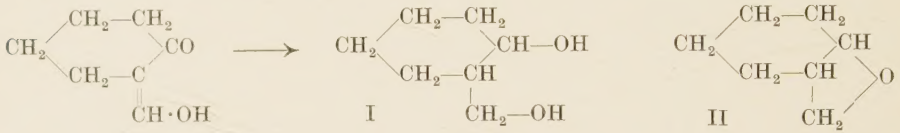
https://archive.org/details/IA41546711_0077

Die katalytische Hydrierung des Oxymethylen-cyclo-hexanons.

Seit vor längerer Zeit die katalytische Hydrierung des Oxymethylen-camphers mit Nickel zum primären Keto-alkohol, zum Camphoryl-carbinol, gelungen war, sind verschiedene andere Oxymethylenketone auf diese Weise in unserm Laboratorium hydriert worden. Diese Hydrierungen verliefen nicht jedesmal in dem Sinne, dass nur der primäre Alkohol entstand, wie z. B. mit Oxymethylen-hydrindon[1]) oder mit Oxymethylen-menthon[2]), sondern es kann auch ein Glykol entstehen unter Reduktion der Ketogruppe, wie mit Oxymethylen-acetophenon[3]) oder mit Oxymethylen-tetrahydro-carvon[4]). Deshalb interessierte es uns, wie die bisher noch nicht ausge-

[1]) *Rupe* und *Wieland*, Helv. **9**, 1001 (1926).
[2]) *Rupe* und *Gubler*, Helv. **9**, 582 (1926).
[3]) *Rupe* und *Müller*, Helv. **5**, 841 (1922).
[4]) *Rupe* und *Schäfer*, Helv. **11**, 470 (1928).

führte katalytische Hydrierung des Oxymethylen-cyclo-hexanons vor sich gehen würde. Es zeigte sich, dass ein Glykol, ein primär-sekundärer Alkohol gebildet wurde: Oxymethyl-cyclo-hexanol (Formel I) in einer Ausbeute von 83% der Theorie. Nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff verlangsamt sich die Wasserstoffaufnahme; sie verläuft offenbar in zwei Stufen, doch konnte, wenn die Hydrierung hier unterbrochen wurde, kein einheitliches Reduktionsprodukt erhalten werden. Natriumamalgam in saurer Lösung ergab ebenfalls das Glykol. Aus dem zweiwertigen Alkohol liess sich, allerdings in unbefriedigender Ausbeute, durch Erwärmen mit Schwefelsäure ein Oxyd, Formel II, darstellen.



I II

Experimenteller Teil.

Oxymethylen-cyclo-hexanon[1]).

In einem mit Rückflusskühler und Rührwerk versehenen Dreihalskolben mischt man 60 g Cyclo-hexanon und 75 g Isoamyl-formiat mit 250 cm³ Äther und fügt unter Eiskühlung und kräftigem Rühren portionenweise 15 g feingekörntes Natrium dazu im Verlauf von 2 Stunden. Die dunkelrote Lösung wird allmählich dickflüssig, man gibt nochmals 100 cm³ Äther dazu und lässt über Nacht stehen. Man versetzt mit Eiswasser, extrahiert die wässrige Schicht einige Male mit Äther, fällt die Oxymethylenverbindung mit Essigsäure aus und extrahiert unter Zusatz von Kochsalz wieder mit Äther. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat destilliert die Oxymethylenverbindung unter 14 mm bei 85—87°; Ausbeute 83% der Theorie.

Oxymethyl-cyclo-hexanol.

46 g Oxymethylen-cyclo-hexanon, gelöst in 250 cm³ Wasser und 230 cm³ Äthylalkohol, werden mit 80 g Nickelkatalysator bei Atmosphärendruck hydriert. Im Verlauf von 27 Stunden werden 17,03 Liter Wasserstoff aufgenommen, das sind 94% der für 2 Mol Wasserstoff berechneten Menge von 18,31 Liter. Die Hydrierungskurve zeigt nach der Aufnahme von 1 Mol H_2 einen kleinen Knick, verläuft aber dann in gleicher Weise weiter. Vom Katalysator wird abfiltriert und dieser mehrmals mit kochendem Alkohol ausgewaschen. Der Alkohol wird mit einer *Widmer*-Kolonne abdestilliert, wobei sich ein Teil des Glykols in Wasser abscheidet; es muss wegen seiner verhältnismässig grossen Schwerlöslichkeit in Äther im Extraktionsapparat ausgeäthert werden. Der reine Körper destilliert als zähflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl unter 9 mm Hg von 135—137°; er konnte auch nach längerem Stehen bei starker Ab-

[1]) *Borsche*, A. **377**, 84 (1910).

kühlung nie fest erhalten werden. Ausbeute 44,6 g = 88% der Theorie.

3,399 mg Subst. gaben 8,015 mg CO_2 und 3,025 mg H_2O
$C_7H_{14}O_2$ Ber. C 64,56 H 10,84%
Gef. „ 64,31 „ 10,99%

Diacetat des Glykols.

5 g Glykol werden mit 10 g Essigsäure-anhydrid und 1 g Kaliumacetat 12 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, ausgeäthert, mit Bicarbonat gewaschen und getrocknet. Man erhält 5 g eines dünnflüssigen, schwach gelbgefärbten Öles von angenehmem aromatischem Geruch, das ohne nennenswerten Vorlauf unter 13 mm bei 133° destilliert.

4,634 mg Subst. gaben 10,455 mg CO_2 und 3,56 mg H_2O
$C_{11}H_{18}O_4$ Ber. C 61,63 H 8,47%
Gef. „ 61,54 „ 8,59%

Di-p-nitrobenzoat des Glykols.

5 g Glykol wurden gelöst in 30 g trockenem Pyridin und 15 g p-Nitrobenzoylchlorid zugesetzt. Bei der üblichen Aufarbeitung fällt das neue Derivat in fester Form aus. Nach dem Abpressen auf Ton wird es aus Eisessig umkrystallisiert und bildet weisse Prismen vom Smp. 134°.

3,863 mg Subst. gaben 8,36 mg CO_2 und 1,665 mg H_2O
5,714 mg Subst. gaben 0,339 cm^3 N_2 (17,5°, 727 mm)
$C_{21}H_{20}O_8N_2$ Ber. C 58,58 H 4,70 N 6,54%
Gef. „ 59,02 „ 4,82 „ 6,65%

Eine weitere Hydrierung wurde unter Verwendung eines Silicagel-Katalysators ausgeführt. Sie verlief quantitativ, genau so wie die mit Nickel, nur viel langsamer, die nötige Menge Wasserstoff war erst nach 70 Stunden aufgenommen worden. Es wurde weiterhin versucht, die Hydrierung abzubrechen, als gerade 1 Mol Wasserstoff aufgenommen war. Bei der Aufarbeitung, wobei das nicht hydrierte Oxymethylenketon mit Natronlauge ausgeschüttelt wurde, erhielt man 22 g eines Hydrierungsproduktes, welches bei der fraktionierten Destillation unter 14 mm drei Fraktionen lieferte.

Fraktion 1) von 54—60°, 5 g (Oxyd)
Fraktion 2) von 100—104°, 2,8 g
Fraktion 3) von 138—141°, 12 g (Glykol)

Fraktion 1) lieferte mit Ferrocyanwasserstoffsäure das Oxoniumsalz des Oxydes, woraus nach dem Waschen mit Benzol und Zersetzung mit Sodalösung 2,3 g des reinen, nachher zu beschreibenden Oxydes vom Sdp. 57° unter 14 mm erhalten wurden.

In Fraktion 2) vermuteten wir den gesuchten Keto-alkohol. In der Tat zeigte sie in alkoholischer Lösung mit Eisen(III)-chlorid eine starke Rotfärbung und lieferte mit Calciumchlorid eine feste Verbindung, aber nach der Zersetzung mit Wasser wurde daraus ein Produkt erhalten, das sehr unscharf von 63—102° destillierte, von stark ungesättigtem Charakter. Man musste also annehmen, dass hier wenigstens teilweise eine Methylenverbindung beigemischt war.

Es wurden noch weitere Hydrierungen ausgeführt, so z. B. mit Natriumamalgam und Kupferchromit. Die erste wurde in essigsaurer Lösung durchgeführt, das Endprodukt aber war neben erheblichen Mengen von Harz das Glykol, das nur in geringer Ausbeute erhalten wurde. Die Reduktion mit Kupferchromit[1]) blieb selbst bei einem Überdruck von 150 Atmosphären ganz resultatlos.

Versuche zur Darstellung eines Bromhydrines.

Diese Versuche wurden zunächst unter verschiedenen Bedingungen mit Bromwasserstoff durchgeführt. Beim Stehenlassen mit Eisessig-Bromwasserstoff unter Eiskühlung wurde nach 12-stündigem Stehen eine Mischung von drei Fraktionen isoliert, unter 11 mm.

Fraktion 1) von 40—44°, 1,3 g (farblos, dünnflüssig, Geruch ähnlich wie Amylacetat).

Fraktion 2) von 99—106°, 3,2 g farb- und geruchlos (Dibromid).

Fraktion 3) von 122—126°, 7,5 g farb- und geruchlos (Bromhydrin).

Die dritte Fraktion ergab bei wiederholter Destillation unter 11 mm 3,5 g eines konstant bei 125° übergehenden Öles; sein Bromgehalt wurde zu 43,9% gefunden, er liegt zwischen den für ein Bromhydrin und ein Dibromid berechneten Zahlen. Die Versuche wurden dann fortgesetzt, indem mit Eisessig-Bromwasserstoff im Einschmelzrohr 4 Stunden auf 100° erhitzt wurde, aber auch auf diese Weise konnte ein einheitlich siedendes Produkt von bestimmtem Bromgehalt nicht gewonnen werden, dafür aber trat erhebliche Verharzung ein. Auch Behandlung mit Phosphortribromid führte zu keinem erfreulichen Resultate, und das gleiche gilt für die Versuche, durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas, Thionylchlorid oder Phosphortrichlorid ein einheitliches Chlorderivat zu erhalten.

Oxyd.

In 25 g Glykol, mit Alkohol auf 100 cm³ verdünnt, liessen wir langsam unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf Schwefelsäure von 20% eintropfen. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert, erhalten wurden 21,5 g eines angenehm riechenden Öles von stark ungesättigtem Charakter. Mit Ferrocyanwasserstoffsäure bildete sich damit sofort ein weisser flockiger Niederschlag, der abfiltriert und mit Benzol gründlich ausgewaschen werden konnte; Ausbeute 12,5 g. Im benzolischen Filtrat fanden sich 7,5 g eines Öles, das zwischen 91 und 150° überdestillierte, daneben aber war viel Harz entstanden. Das Oxoniumsalz mit Ferrocyanwasserstoffsäure wurde durch Erwärmen mit Sodalösung zersetzt, das abgeschiedene Öl ausgeäthert und unter 11 mm destilliert: dünnflüssiges, farbloses, angenehm riechendes Öl vom Sdp. 54°, Ausbeute 1,3 g.

3,876 mg Subst. gaben 10,62 mg CO_2 und 3,82 mg H_2O

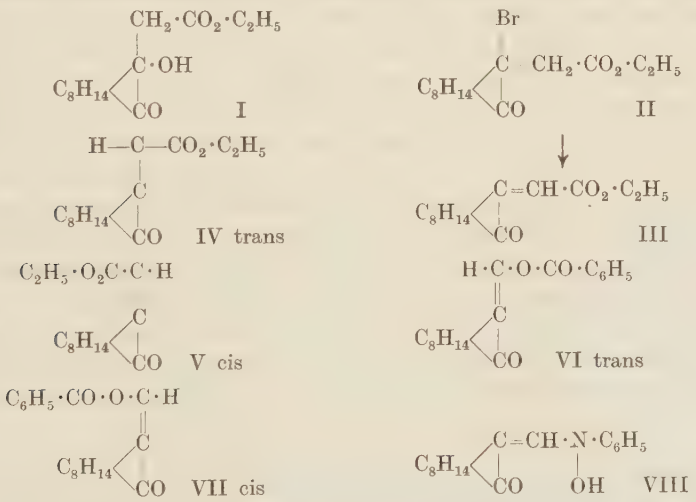
$C_7H_{12}O$ Ber. C 74,94 H 10,79%

Gef. „ 74,71 „ 11,03%

[1]) Am. Soc. **1931**, 1091.

Stereoisomere Camphoryliden-essigsäuren.

Schon im Jahre 1891 stellten *Bishop*, *Claisen* und *Sinclair*[1]) Camphoryliden-essigsäure durch Verseifung des Cyanhydrins des Oxymethylen-camphers dar. Diese Methode wurde in neuerer Zeit verbessert durch *Rupe*, *Werder* und *Takagi*[2]), dennoch konnten nur Ausbeuten bis zu 74% erzielt werden. Da die Säure in unserem Laboratorium seit neuester Zeit für das Studium der optischen Superposition wieder von Interesse ist[3]), sollte versucht werden, sie rascher und auf einem bequemeren Wege als dem der umständlichen Blausäure-Anlagerung darzustellen. Dieser neue Weg fand sich in der Anlagerung von Bromessigester an Campherchinon (Campherchinon ist heute leichter zugänglich als Oxymethylen-campher). Die Synthese verlief nicht unter Verwendung von Zink, ging aber gut mit amalgamiertem Magnesium. Es entstand der Ester einer β-Oxysäure (Formel I), β-Oxy-camphoryl-essigsäure, die sich als sehr beständig erwies, indem sie sehr schwer Wasser abspaltete. Die Bildung der gewünschten ungesättigten Säure konnte, wenn auch nur unvollkommen, durch Destillation der Benzoylverbindung erreicht werden. Besser gelang das durch Einwirkung von Alkali auf den gebromten Ester (Formel II). Die so dargestellte Camphoryliden-essigsäure (Formel III) hatte denselben Siedepunkt



[1]) A. **281**, 389 (1894). [2]) Helv. **1**, 309 (1918).
[3]) *Rupe* und *Häfliger*, noch unveröffentlichte Arbeit.

wie die Säure von *Claisen*, ebenso hatten ihr Chlorid und ihr Äthylester die entsprechenden Siedepunkte. Ferner erwies sich das über das Chlorid gewonnene *p*-Toluidid als vollkommen identisch mit dem aus der Claisen'schen Säure erhaltenen. Aber diese letztere Säure ist fest und krystallisiert gut, während unsere neue Säure bis jetzt nie fest erhalten werden konnte. Auch unterscheidet sie sich von jener sehr deutlich durch ihre bedeutend kleinere optische Drehung. Worauf beruht diese Isomerie? Es sei noch erwähnt, dass die neue Säure bei der Oxydation mit Permanganat glatt und quantitativ Campherchinon lieferte.

Eine Antwort auf die Frage nach der Konstitution der neuen Säure gab das Verhalten bei der katalytischen Hydrierung. Sie liess sich nämlich unter keinen Umständen auf solche Weise zu einer gesättigten Camphoryl-essigsäure reduzieren, weder mit Nickel noch mit Palladium, wobei Drucke bis 90 Atmosphären angewendet wurden, während die feste isomere Camphoryliden-essigsäure sich leicht und vollständig mit Nickel ohne Überdruck hydrieren lässt[1]). Das ist der Grund, weshalb wir die neue isomere Säure für eine trans-Verbindung auffassen, während die *Claisen*'sche Säure die cis-Verbindung ist (Formeln IV und V). Die ungesättigten cis-Verbindungen mit ihrem höheren Energieinhalt werden viel leichter reduziert, wie das schon lange bekannt ist, als ihre trans-Isomeren. Wir hatten vor kurzem Gelegenheit, dies bei einem ganz analogen prägnanten Fall zu zeigen: die Benzoylverbindung des trans-(α)-Oxymethylen-camphers kann überhaupt nicht reduziert werden; sie wird verseift oder zur cis-Verbindung umgelagert, während das cis-(β)-Oxymethylenderivat leicht zum neuen β-Camphoryl-carbinol hydriert werden konnte[2]). (Formeln VI und VII.) Wir haben kürzlich gefunden[3]), dass Methylencampher-phenylhydroxylamin[4]) (Formel VIII) weder mit Nickel noch mit Palladium auch unter sehr hohen Drucken reduziert werden konnte. Es entstand nur Anilido-methylencampher. Offenbar ist dieses Phenylhydroxylamin-derivat eine trans-Verbindung. Strukturell und konfigurativ gehören also die Verbindungen I, IV, VI und VIII zusammen. Aus der kleinen Tabelle der optischen Drehungen ergibt es sich, dass in diesem Falle die cis-Verbindungen alle beträchtlich stärker drehen (in Benzollösung) als die trans-Isomeren. Es ist bekannt, dass bestimmte Regeln über den Zusammenhang von Drehungsvermögen und Konfiguration geometrischer Isomeren noch nicht aufgestellt werden können.

---

[1]) *Rupe, Werder* und *Tagaki*, Helv. **1**, 325 (1918).
[2]) *Rupe* und *Lenzlinger*, Helv. **18**, 255 (1935).
[3]) Noch unveröffentlichte Arbeit.
[4]) *Rupe* und *Diehl*, Helv. **4**, 388 (1924).

Alle in 10% Benzollösung[1])	$[\alpha]_{656,3}$	$[\alpha]_{589,3}$	$[\alpha]_{546,07}$	$[\alpha]_{486,1}$
cis-Camphoryliden-essigsäure, Formel V . . .	138,10°	182,29°	223,83°	314,81°
trans-Camphoryliden-essigsäure, Formel IV . . .	80,36°	105,68°	143,73°	182,55°
cis-Camphoryliden-essigsäure-äthylester	121,80°	160,39°	197,06°	277,70°
trans-Camphoryliden-essigsäure-äthylester	35,31°	46,73°	64,32°	82,60°
β-Oxy-camphoryl-essigsäure-äthylester, Formel I.	26,85°	30,81°	45,21°	61,34°

Neben der neuen trans-Camphoryliden-essigsäure entsteht bei der Einwirkung von Bromessigester auf Campherchinon noch eine zweite feste krystallisierende Substanz; ihre Konstitution konnte wegen der kleinen zur Verfügung stehenden Menge nicht aufgeklärt werden. Sie besitzt wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{18}H_{29}O_4$, hat ganz neutralen Charakter, enthält zwei Hydroxylgruppen und gibt bei der Oxydation mit Permanganat Camphersäure.

Experimenteller Teil.

Kondensation von Campherchinon mit Bromessigester.

50 g Campherchinon werden in 140 cm³ Benzol und 50 cm³ Äther gelöst, dazu gibt man 51 g Bromessigsäure-äthylester, 5 g Magnesiumspäne und 2 g trockenes Quecksilber(II)-chlorid. Man erhitzt auf dem Wasserbade; sobald das Benzol kocht, setzt eine starke spontane Reaktion ein, die durch Kühlen des Kolbens mit Wasser gemässigt werden kann. Lässt das Sieden nach, so werden weitere 6 g Magnesiumspäne zugegeben und nach dem Abflauen der Reaktion nochmals 6 g, im ganzen also 17 g. Man erwärmt noch eine Stunde und lässt über Nacht stehen; beim Eingiessen in Wasser fällt eine Magnesiumverbindung als weisser käsiger Niederschlag aus. Man zersetzt mit verdünnter Essigsäure, äthert aus, wäscht den Äther mit verdünnter Sodalösung und trocknet. Bei der Destillation unter 13 mm Druck geht zuerst ein Vorlauf über von 120—164° (14,5 g), der teilweise fest wird, dann folgt von 166—185° die Hauptfraktion (48 g), welche bei nochmaliger Destillation bei 172° konstant übergeht.

Im Vorlauf sind noch grössere Mengen des Oxy-esters enthalten; zu ihrer Abtrennung verseift man durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und trennt die alkalische Lösung durch Ausäthern von neutralen Nebenprodukten. Man kann auf diese Weise noch 6,5 g

[1]) Frl. Dr. *M. Schaerer* danken wir bestens für die Ausführung der Polarisationen.

der Oxy-säure gewinnen; die Ausbeute steigt dadurch auf 72,5%. Der Rest des Vorlaufes besteht aus einem Gemisch eines festen Körpers mit ungesättigten Ölen; diese lassen sich durch Destillation mit Wasserdampf abtrennen. Der feste zurückbleibende Körper wird dann auf Ton gestrichen und kann aus viel heissem Wasser umkrystallisiert werden. Auch durch Sublimation lässt er sich sehr gut reinigen. Smp. 178—179°. Die Substanz ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und beständig gegen Säuren und Alkalien.

3,757; 4,238 mg Subst. gaben 9,625; 10,83 mg CO_2 und 3,20; 3,615 mg H_2O

$C_{18}H_{29}O_4$ Ber. C 69,85 H 9,45%
Gef. „ 69,87; 69,70 „ 9,53; 9,54%

Molekulargewicht bestimmt nach der Siedepunktsmethode im Apparat von *Rupe* und *Wassilieff*[1]).

$C_{18}H_{29}O_4$ Ber. Mol.-Gew. 309,2
Gef. 278, Mittelwert aus 3 Bestimmungen

Die Verbindung besitzt 2 Hydroxylgruppen.

0,1600 g Subst. gaben nach *Zerewitinoff* 27,7 cm³ CH_4 (17°, 738 mm)

$C_{18}H_{29}O_4$ Ber. für 2 akt. H 23,2 cm³ CH_4
Gef. „ 2 „ „ 24,1 cm³ CH_4

p-Nitrobenzoylderivat.

4 g Substanz, gelöst in 50 cm³ trockenem Pyridin und 6 g p-Nitrobenzoylchlorid, werden auf dem Wasserbade bis zur klaren Lösung erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung blieb ein fester Körper zurück, vermischt mit einem zähen Harz. Nach dem Abpressen auf Ton wurde aus Alkohol umkrystallisiert; weisse, glänzende Blättchen vom Smp. 147°.

3,470; 3,257 mg Subst. gaben 8,225; 7,70 mg CO_2 und 1,80; 1,82 mg H_2O
3,527; 5,620 mg Subst. gaben 0,139; 0,229 cm³ N_2 (18,5°, 741 mm; 20,5°, 733 mm)

$C_{32}H_{36}O_9N_2$ Ber. C 64,83 H 6,12 N 4,73%
Gef. „ 64,64; 64,56 „ 6,06; 6,25 „ 4,5; 4,57%

Man sieht, dass diese Analysen zu einer Bruttoformel $C_{18}H_{30}O_3$ führen.

Oxydation des Körpers mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung bei 40° lieferte ausschliesslich Camphersäure, die noch zum Überfluss analysiert wurde. Smp. 186°.

3,342 mg Subst. gaben 7,335 mg CO_2 und 2,425 mg H_2O

$C_{10}H_{16}O_4$ Ber. C 59,96 H 8,06%
Gef. „ 59,87 „ 8,12%

β-Oxy-iso-camphoryl-essigsäure-äthylester.

Das Hauptprodukt bei der Synthese erwies sich als eine sehr beständige Verbindung; sie lässt sich im Vakuum beliebig oft destillieren, Sdp. $_{13\ mm}$ 172°, schwach gelbe, ölige Flüssigkeit.

3,942 mg Subst. gaben 9,535 mg CO_2 und 3,105 mg H_2O
0,1937 g Subst. gaben nach *Zerewitinoff* 18,7 cm³ CH_4 (21°, 742 mm)

$C_{14}H_{22}O_4$ Ber. C 66,10 H 8,72% 1 akt. H 17,4 cm³ CH_4
Gef. „ 65,98 „ 8,81% 1 „ „ 16,5 cm³ CH_4

[1]) Helv. **11**, 713 (1928).

Benzoylderivat.

Bei der üblichen Darstellung des Benzoylesters mit Pyridin und Benzoylchlorid wurde ein Öl erhalten, das zwar bei 13 mm von 197° bis 201° sich destillieren liess, aber dabei immer etwas Benzoesäure abgab, wobei der Siedepunkt immer mehr herunterging; auch bei der Destillation im Hochvakuum spaltete sich Benzoesäure ab. Es wurde nun versucht, durch Erhitzen des Benzoylderivates unter Atmosphärendruck den gesuchten ungesättigten Ester in reiner Form zu erhalten. In der Tat konnte man nach 1½-stündigem Kochen unter Atmosphärendruck beim Aufarbeiten ein ungesättigtes Öl gewinnen, welches unter 13 mm bei 152—157° destillierte, das ist der Siedepunkt des Camphorylidenessigsäure-äthylesters. Daneben wurden aus 10 g des Benzoylderivates 2,8 g Benzoesäure erhalten. Indessen zeigte es sich, dass auf diese Weise ein reiner ungesättigter Ester nicht erhalten werden konnte.

Acetylderivat.

10 g des Oxysäure-esters wurden mit 4,5 g Essigsäure-anhydrid und etwas Jod 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert und das Jod durch Schütteln mit Bisulfit entfernt. Man erhielt ein dünnflüssiges, angenehm riechendes Öl, das ohne nennenswerten Vorlauf unter 13 mm von 182—184° destillierte.

3,267 mg Subst. gaben 7,755 mg CO_2 und 1,925 mg H_2O

$C_{16}H_{24}O_5$ Ber. C 64,82 H 8,16%

Gef. „ 64,74 „ 8,31%

β-Oxy-iso-camphoryl-essigsäure.

10 g des Esters werden durch 1½stündiges Kochen auf dem Wasserbade mit einer Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in einem Gemisch von 40 cm³ Äthanol und 30 cm³ Wasser verseift. Die dunkelrote Lösung wurde in Wasser gegossen, zur Entfernung neutraler Bestandteile ausgeäthert und dann mit Salzsäure angesäuert, worauf die in gelben Öltropfen ausgefallene Säure in Äther aufgenommen wurde. Erhalten wurde ein gelbes, zähflüssiges Öl, das unter 13 mm unter leichter Zersetzung zwischen 212 und 225° überdestillierte. Auch im Hochvakuum zeigte die Säure beim Destillieren dieselben Zersetzungserscheinungen; wir haben sie deshalb nie in ganz reiner Form erhalten.

Analyse einer Probe, welche im Vakuum von 0,08 mm destilliert worden war:

4,326 mg Subst. gaben 10,19 mg CO_2 und 2,865 mg H_2O

0,1361 g Subst. gaben nach *Zerewitinoff* 26,2 cm³ CH_4 (20,5°, 738 mm)

$C_{12}H_{18}O_4$ Ber. C 63,68 H 8,02% 2 akt. H 27 cm³ CH_4

Gef. „ 64,25 „ 8,02% 2 „ „ 23,9 cm³ CH_4

Iso-camphoryliden-essigsäure.

Zu einer Lösung von 14 g der rohen Oxysäure in 20 cm³ abs. Benzol fügte man in kleinen Portionen und unter kräftigem Schütteln 17 g Phosphortribromid. Unter schwacher Selbsterwärmung setzte bald eine kräftige Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Man liess über Nacht unter Calciumchloridverschluss stehen und erwärmte dann noch so lange auf 60—70°, bis kein Bromwasserstoff mehr sich entwickelte, was erst nach 14-stündigem Erwärmen der Fall war.

Der halbfeste Kolbeninhalt wurde mit Eiswasser versetzt und ausgeäthert, der Äther mit Wasser gewaschen und getrocknet. Schon beim Abdestillieren des Äthers trat wieder starke Bromwasserstoffentwicklung ein, da die primär gebildete β-Bromverbindung leicht schon beim schwachen Erwärmen sich zersetzt. Zur Vervollständigung dieser Reaktion kochte man noch während 2 Stunden mit einer Lösung von 8 g Kaliumhydroxyd in 25 cm³ Methylalkohol, goss dann in Wasser und entfernte neutrale Nebenprodukte durch Ausschütteln mit Äther. Dann wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und wiederum ausgeäthert. Die Camphoryliden-essigsäure destillierte fast ohne Vorlauf unter 13 mm von 182—186°. Ausbeute 43%. (*Claisen* fand seinerzeit den Sdp. 185—187° unter 11,5 mm.) Enthielt die Substanz noch Spuren von Halogen, so konnte sie davon durch Destillation über etwas Zinkstaub befreit werden. Die Säure ist ein geruchloses, schwach gelb gefärbtes Öl, das durch starke Abkühlung niemals fest erhalten werden konnte, auch nicht nach dem Animpfen mit der festen Camphoryliden-essigsäure.

3,981 mg Subst. gaben 9,93 mg CO_2 und 2,78 mg H_2O
$C_{12}H_{16}O_3$ Ber. C 69,19 H 7,81%
Gef. „ 68,93 „ 7,75%

Chlorid der Säure.

Man liess 5 g Säure in 5 g Thionylchlorid stehen; nach 24 Stunden wurde noch 1 Stunde auf dem Wasserbad bei 40° erhitzt; das Chlorid destillierte in guter Ausbeute unter 12 mm bei 142°. (*Claisen* gibt Sdp. 140—141° unter 13 mm an.)

p-Toluidid.

6 g des Säurechlorides gab man, in Äther gelöst, zu einer ätherischen Lösung von 3 g p-Toluidin; es fiel sofort ein weisser Niederschlag aus, aus welchem nach dem Stehen über Nacht das Toluidinchlorhydrat mit Wasser herausgewaschen wurde. Dann wurde der Äther mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt; nach dem Abdestillieren krystallisierte man den Rückstand aus Alkohol um und und erhielt feine weisse Krystallnadeln vom Smp. 214°. Der Körper war vollkommen identisch mit dem p-Toluidinderivat der festen Camphoryliden-essigsäure (die nach *Claisen* dargestellt worden war) und ergab mit diesem keine Schmelzpunktsdepression.

6,605 mg Subst. gaben 0,291 cm³ N_2 (19,5°, 736 mm)
$C_{19}H_{23}O_2N$ Ber. N 4,71 Gef. N 4,92%

Äthylester.

Der Ester wurde in quantitativer Ausbeute aus dem Chlorid durch 8-stündiges Kochen mit absolutem Alkohol dargestellt. Schwach gelb gefärbtes Öl, Sdp. $_{13\ mm}$ 150—152° [1]).

[1]) *Rupe, Werder* und *Takagi*, Helv. **I**, 324 (1918), fanden seinerzeit den Sdp. $_{12\ mm}$ 149,5—150° für den Ester der *Claisen*'schen Säure.

3,613 mg Subst. gaben 9,414 mg CO_2 und 2,771 mg H_2O

$C_{14}H_{20}O_3$ Ber. C 71,14 H 8,53%

Gef. „ 71,06 „ 8,58%

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Die Säure wurde unter Kühlung in Sodalösung mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rotfärbung geschüttelt. Dann wurde mit Bisulfit versetzt, die klare Lösung in Wasser gegossen und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb eine gelbe Masse zurück, welche aus Alkohol umkrystallisiert lange gelbe Nadeln vom Smp. 198° gaben und sich leicht als reines Campherchinon identifizieren liessen.

Katalytische Hydrierung der Camphoryliden-essigsäure.

Die ganz reine, über Zinkstaub destillierte Säure wurde in wässriger Lösung als Natriumsalz oder in alkoholischer Lösung mit Nickelkatalysator, ferner mit Palladium unter 90 Atmosphären Druck und bei 65° zu hydrieren versucht, aber immer ohne Erfolg. Unter solchen Bedingungen wird die *Claisen*'sche Säure mit grosser Leichtigkeit vollständig zur gesättigten Säure reduziert.

Es sei zum Schlusse noch erwähnt, dass bei der Einwirkung von 2 Mol Bromessigester auf Campherchinon ausschliesslich der oben beschriebene Oxy-ester entsteht.

Curriculum Vitae.

Am 20. März 1910 wurde ich, Otto Klemm, in Rheinfelden geboren als Sohn des Otto Klemm, Direktor, von Rheinfelden, und der Anna geb. Mauch. Ich besuchte die Primar- und Bezirksschule in Rheinfelden, trat im April 1926 in die Obere Realschule Basel ein und bestand die Maturitätsprüfung im April 1929.

Ich immatrikulierte mich hierauf an der Universität in Basel und trat in die unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter stehende anorganische Abteilung des Chemischen Institutes ein. Im Juni 1932 bestand ich das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie. Vom Sommersemester 1930 war ich wegen Militärdienst beurlaubt. Vom Wintersemester 1932/33 an war ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe mit organischen Arbeiten beschäftigt und legte vor ihm im Juli 1934 das Vorexamen in organischer Chemie ab. Während dieser Zeit beliebte ich während zweier Semester als Vorlesungsassistent.

Hierauf begann ich auf Veranlassung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe die erste meiner beiden in der Dissertation angeführten Arbeiten. Sie fand im Mai 1936 ihren Abschluss. Die zweite Arbeit beschäftigte mich vom November 1936 bis im Dezember 1937. In der Zwischenzeit befasste ich mich mit der im theoretischen Teil der zweiten Arbeit kurz erwähnten katalytischen Hydrierung von Oxymethylencampher-phenylhydroxylamin.

Es ist mir ein Bedürfnis, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Rupe für seine wertvollen Ratschläge und Unterstützungen, sowie für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Während meiner Studienzeit absolvierte ich die Examina in folgenden Nebenfächern:

Botanik (März 1932), Physik (Juli 1936), Physikalische Chemie (Febr. 1938).

Die Vorlesungen und Praktika besuchte ich der Herren Dozenten: A. L. Bernoulli, P. Buchner, Fr. Bürki, S. Edlbacher, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, H. Fischer, R. Geigy, A. Hagenbach, E. Pfuhl, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, H. Veillon, M. Wehrli.

Allen diesen Herren spreche ich für ihre Bemühungen meinen verbindlichsten Dank aus.